

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-190183

(43)Date of publication of application : 30.07.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 04-003883

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 13.01.1992

(72)Inventor : KAWASAKI SHINJI  
YOSHIOKA KATSUMI

## (54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the activation polarization of a fuel electrode in a solid electrolyte type fuel cell and the electric charge transfer resistance, and to improve the output of a single cell by a relatively inexpensive method.

CONSTITUTION: Manganese is allowed to exist at a part of a three-phase interface consisting of a fuel electrode, solid electrolyte, and a gas phase. The Mn element acts in the reaction in an electrochemical reaction region, and drastically reduces the activation polarization of the fuel electrode. In order to allow Mn to exist in a part of the three-phase interface, Mn is contained in a molar ratio of 1-15mol% for all the metallic elements in this range, on the surface of the side where the fuel electrode is installed among the solid electrolyte. In other cases, Mn is contained in a molar ratio of 5-50mol% for all the metallic elements in the fuel electrode.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAACwaiXJDA405190183...> 2006/01/13

(2)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-190183

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
4/86	T			
8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-3883

(22)出願日 平成4年(1992)1月13日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地

(72)発明者 吉岡 克己

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地

竹田北社宅43号室

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池において、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極、電荷移動抵抗を減らし、単電池の出力を向上させることである。

【構成】 燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させる。このマンガン元素が、電気化学反応域での反応に関与し、燃料電極の活性化分極を著しく減少させる。三相界面の一部にマンガンが存在させるには、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面において、この範囲の全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンを含むさせる。他の態様では、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50 mol%の割合でマンガンを含むさせる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記固体電解質のうち少なくとも前記燃料電極が設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンが含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50mol %の割合でマンガンが含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：SOFC）においては、燃料電極での分極による電圧損失が大きいので、燃料電極の活性を高めて分極を小さくすることが、SOFCの高出力化のために必要である。このため、最近、燃料電極の活性化が、重要な課題として研究されている。

【0003】現在、燃料電極材料としてニッケル-ジルコニアサーメットが一般的である。この材料は、ニッケルを電子伝導体兼反応触媒とし、ジルコニア固体電解質と熱膨脹率を合わせるためにジルコニアを分散させたものである。これに対し、より高活性な電極材料として、ルテニウムと、イットリア安定化ジルコニアとのサーメットが提案されている（1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 27）。また、ジルコニアの代りに  $\text{PrOx}$ 、 $\text{CeO}_x$  を用いたサーメットも提案されている（1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 20）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ルテニウムは融点が約 2500 °C と高く、ルテニウムジルコニアサーメットを製造するのに特殊な方法が必要とし、極めて生産性が悪く、実用性は乏しい。また、プラセオジウム（Pr）、 $\text{CeO}_x$ 、ルテニウム共に、非常に高価な希少金属でありコストが高く、大面積の燃料電極を製造する工業生産には向かない。本発明の課題は、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極を減らし、SOFC単電池の出力を向上させることである

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池に係るものである。

【0006】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させるには、二つの態様がある。第一の態様では、固体電解質のうち燃料電極が

設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンを含むさせる。この態様について、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）から固体電解質を形成する場合を例にとって説明する。本態様においては、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面から離れた場所では、マンガンが含まれていてもよく、含まれていなくともよい。また、YSZを固体電解質材料として用いる場合は、上記した「燃料電極が設けられる面」の十分近傍において、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び Mn 化合物が互いに固溶する。そして、イットリアのモル数とジルコニアのモル数とマンガンのモル数の合計を100としたとき、マンガンのモル数を1～15としなければならないのである。

【0007】固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面の十分近傍において、マンガンを存在させるには、以下の製法例が考えられる。

(a) 例えばイットリア安定化ジルコニアによって、板状又は膜状の固体電解質を形成する。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と  $\text{MnOx}$  粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記の固体電解質の表面に塗布し、焼成する。

【0008】(b) 例えば、イットリア安定化ジルコニア粉末を成形してグリーンシートを造る。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と  $\text{MnOx}$  粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記グリーンシートの表面に塗布し、共焼結する。

(c) 例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と  $\text{MnOx}$  粉末とを混合し、成形してグリーンシートを造り、焼成して板状の固体電解質を作製する。または、例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と  $\text{MnOx}$  粉末とを混合してスラリーを造り、このスラリーを空気電極の表面に塗布し、焼成して膜状の固体電解質を作製する。

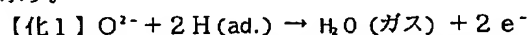
【0009】本発明の第二の態様においては、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50 mol%の割合でマンガンを含むさせる。このモル比率の算出法は、上記と同じである。このような燃料電極を形成するには、例えば  $\text{NiO}$  粉末とイットリア安定化ジルコニア粉末と  $\text{MnOx}$  粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを固体電解質の表面に塗布し、焼成する方法がある。

【0010】

【作用】本発明者は、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させると、燃料電極の活性化分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上することを見出し、本発明を完成した。しかも、本発明によれば、ルテニウムのような高融点金属を使用しないので、燃料電極を通常の方法で製造できるし、ルテニウム、プラセオジウムといった高コストの希少金属を用いる必要もない。

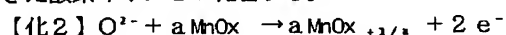
【0011】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面は、燃料電極の電気化学反応域である。この領域

にマンガンが存在することにより、活性化分極が小さくなる理由は、必ずしも明らかでない。しかし、以下のよう  
に推測する。まず、通常の電気化学的反応式を以下に示す。



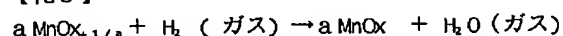
この反応では、金属に解離、吸着された水素と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが反応し、電子を放出する。

【0012】これに対し、本発明では、電子伝導性を有する酸化マンガン(MnOx)と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが化合する。



次いで、気相中の水素によって、酸化マンガンが還元される。

【化3】



こうした新たな電気化学的反応系が加わることによって、電極反応の活性が高まっているものと推測される。

【0013】固体電解質にマンガンを含むさせる場合には、マンガンのモル比率を1~15mol%としなければならない。これが1mol%未満であると、燃料電極の活性を向上させる効果がさほど顕著ではない。これが15mol%を超えると、マンガン成分が固体電解質中に固溶しにくくなり、マンガン相が粒界に析出する。これは、固体電解質中の酸素イオン拡散を阻害する。マンガンを含むすべき固体電解質材料としては、アルカリ土類金属元素又は希土類金属元素を含むジルコニアが好適であり、特にイットリアで安定化したジルコニアを用いた場合が、本発明の効果が大きい。

【0014】燃料電極中にマンガンを含むさせる場合には、そのモル比率を5~50mol%とする。この範囲からマンガンの含有比率が外れると、燃料電極の活性向上効果が急激に低下する。

【0015】

\*

元素	組 成 例					
Zr(mol%)	85.4	85.2	84.5	81.6	79.0	73.9
Y(mol%)	14.6	14.6	14.5	14.0	13.6	12.7
Mn(mol%)	0.0	0.2	1.0	4.4	7.4	13.4

【0019】以下のようにして作製したハーフセルに対し、室温で加湿した水素を燃料ガスとして流し、酸素を酸化ガスとして流し、1000℃に昇温して発電させた。昇温から4時間後に、交流インピーダンス法によって、燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。ただし、燃料電極での反応は、電荷移動速度で律速されるものと考え、コールコールプロットの円弧の弦をもって電荷移動抵抗とした。この測定結果を図2に示す。図2から解るように、燃料電極3Aと接する固体電

#### \*【実施例】

（実施例1）図1に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極活性を測定する実験を行った。まず、8mol%イットリア安定化ジルコニアの円盤状焼結体1を用意した（直径14mm、厚さ1mm）。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末とMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とを、表1に示す割合で、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油400重量部を加え、更に自動乳鉢にて混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0016】円盤状焼結体1の表面に、このスクリーン印刷用ペーストを直径10mmの円形パターンでスクリーン印刷し、100℃にて2時間乾燥した後、大気中1400℃にて2時間焼成した。これにより、マンガン酸化物を含む固体電解質膜2が形成された。この固体電解質膜2の断面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、固体電解質膜2はほぼ緻密に焼結し、円板状焼結体1とも一体化していた。固体電解質膜2の厚さは約20μmであった。なお、固体電解質膜2内において、マンガンはマンガン酸化物の形で存在している。しかし、マンガンは多種類の酸化数を有しているし、酸素含有量は精密に測定できないので、マンガン元素のモル比率を測定する。

【0017】次いで、固体電解質膜2の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷し、また円盤状焼結体1の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000℃にて1時間焼き付け、燃料電極3A、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

【0018】

【表1】

解質膜2中にマンガン酸化物が存在すると、電荷移動抵抗が著しく下がり、電極反応の活性が上がっている。特にマンガン含有量が1mol%以上、更には5mol%以上で、電荷移動抵抗の減少が著しい。

【0020】（実施例2）図3に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極の活性を測定した。まず、実施例1に示したのと同じ、8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1を用意した（直径14mm、厚さ1mm）。また、燃料電極材料として、8mol%イッ

トリア安定化ジルコニア粉末、 $Mn_2O_3$  粉末、 $NiO$  粉末を用意した。これらの粉末を表2に示した組成で調合し、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た混合粉末をアルミナ製るつばに入れ、大気中1100°Cにて10時間仮焼した。

【0021】仮焼後の原料を自動乳鉢に入れて2時間粉砕し、こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油を350重量部と、有機バインダーとしてのエチルセルロースを2重量部とを加え、乳鉢内で混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0022】固体電解質である8 mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1の表面に、各組成\*

※のスクリーン印刷ペーストを直径6mmの円形パターンにスクリーン印刷し、100°Cにて2時間乾燥し、大気中1350°Cにて2時間焼成し、燃料電極膜5を形成した。次いで、円盤状焼結体1のもう一方の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000°Cにて1時間焼き付け、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

10 【0023】

【表2】

元素	組 成 例						
Zr(mol%)	15.1	14.3	13.6	12.1	7.6	6.8	6.0
Y(mol%)	2.6	2.5	2.3	2.1	1.3	1.2	1.0
Ni(mol%)	82.3	78.2	74.1	65.8	41.1	37.0	33.0
Mn(mol%)	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	55.0	60.0

【0024】以上のように作製したハーフセルを、実施例1と同様にして発電させ、かつ交流インピーダンス法によって、実施例1と同様にして燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。この測定効果を図4のグラフに示す。

【0025】図4の結果から、燃料電極内にマンガ酸化物を存在させることによって、電極反応活性が著しく減少していることが解る。また全金属元素に対するマンガンのモル比率を5~50 mol%とすると、電荷移動抵抗が特に下がることを解る。このモル比率は、10~30 mol%とすると、一層好ましい。なお、図4において、マンガ含有量が0%のときの電荷移動抵抗の大きさを100%に換算したとき、線Aが50%の水準を示し、線Bが25%の水準を示す。また、実施例1、2の実験結果を総合すれば、マンガ酸化物は、電極反応が起る、燃料電極と固体電解質と気相との三相界面で作用していることが解る。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部に 40 マンガンを存在させているので、このマンガが電極反※

※応に関与し、燃料電極の活性分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上する。しかも、マンガンはルチニウムのような高融点金属ではないので、燃料電極製造上の困難はないし、コストも低い。従って、本発明は、産業上極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図2】固体電解質膜2中のマンガ含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

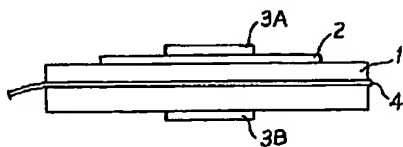
【図3】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図4】燃料電極膜5中のマンガ含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

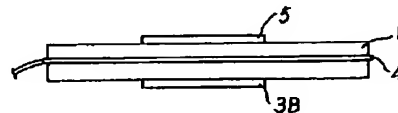
【符号の説明】

- 1 8 mol %イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体
- 2 マンガ酸化物を含む固体電解質膜
- 3 A, 5 燃料電極膜
- 3 B 対極
- 4 参照極としての白金線

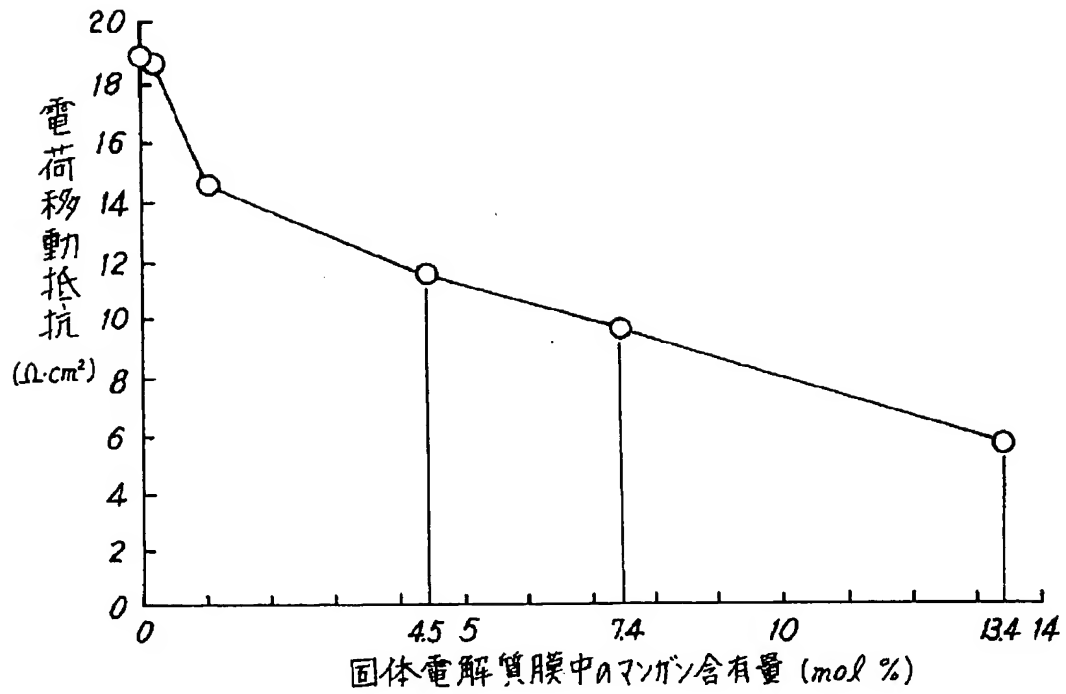
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

